

(19) Japan Patent Office (JP)

Publication of Patent Application

(11) Publication Number of Patent Application: 52-49266

(43) Date of Publication of Application: April 20, 1977

(21) Japanese Patent Application No. Sho. 50-124350

(22) Application Date: October 17, 1975

Specification

1. Title of the Invention

Method for coating metal substrate with polyolefin

2. Claim

A method for coating a metal substrate with a polyolefin, characterized by melting a modified polyolefin wherein a part or the whole of a polyolefin is grafted with at least one selected from an unsaturated carboxylic acid or its derivative, and injecting the molten modified polyolefin in a mold having inserted therein a metal substrate preheated to Vicat softening point (ASTM-D1525-65T) or higher of the modified polyolefin, thereby coating the metal substrate with the modified polyolefin.

Example 1

A modified polyolefin comprising 95 parts by weight of a copolymer of ethylene and 1-butene, having a flow index (190°C) according to ASTM-D-1238 of 4, and 5 parts by weight of a modified copolymer prepared by grafting 1% by weight of malice anhydride on the copolymer is prepared. The modified copolymer has Vicat softening point (ASTM-D1525-65T) of 96°C. An iron

column having a diameter of 16 mm and a length of 100 mm is solvent defatted with n-hexane for 2 hours, and preheated to each temperature of 100°C, 150°C, 200°C and 220°C. 50 mm of the iron column thus preheated is inserted in a mold of 20°C, and the modified polyolefin prepared above is injected in the mold at a resin temperature of 200°C under a primary pressure of 1,000 kg/cm² and a secondary pressure of 800 kg/cm² to coat the iron column therewith. The mold is cooled with water, and the iron column is taken out of the mold. Regarding a molded article of the iron column, whose peripheral portion being coated with a molding resin at a thickness of 4 mm over a length of 50 mm, obtained by the above method, punching shear strength was measured to examine its adhesive strength.

Comparative Example 1

Molding was conducted in the same manner as in Example 1 under the same molding conditions as in Example 1, except for using an unmodified copolymer of ethylene and 1-butene, having a flow index (190°C) according to ASTM-D-1238 of 4, and the same measurement was conducted on the molded article obtained.

The measurement results are shown in Table 1. It is apparent from Table 1 that where the polyolefin is not modified and applied, improvement in adhesive properties is not observed even if preheating the metal substrate.

Comparative Example 2

Molding was conducted in the same manner as in Example 1, except that the same unmodified copolymer as in Comparative Example 1 is used, and the iron column is not preheated and the iron column of room temperature is subjected to molding. Punching shear strength was measured on the molded

article obtained.

The measurement results are shown in Table 1. It is apparent from Table 1 that where a polyolefin is used without modification and the metal substrate is not preheated, improvement in adhesive properties is not observed at all.

Comparative Example 3

Molding was conducted in the same manner as in Example 1 using the same modified polyolefin as in Example 1, except that the iron column was not preheated and the iron column at room temperature was subjected to molding. Punching shear strength was measured on the molded article obtained.

The measurement results are shown in Table 1. It is apparent from Table 1 that even where the modified polyolefin is used, improvement in adhesive properties is not observed unless the iron column is preheated.

TABLE 1

Punching shear strength (kg)					
Preheating Temperature	Room temperature	100°C	150°C	200°C	220°C
Example 1	-	264	421	520	530
Comparative Example 1	-	60.6	60.5	60.5	88
Comparative Example 2	26.1	-	-	-	-
Comparative Example 3	29.9	-	-	-	-

Example 2

A modified polyolefin comprising 95 parts by weight of a polypropylene having a flow index (230°C) according to ASTM-D-1238 of 2, and 5 parts by

weight of a modified polypropylene prepared by grafting 1 % by weight of malice anhydride on the polypropylene is prepared.

The polypropylene has Vicat softening point (ASTM-D1525-65T) of 145°C. Molding was conducted in the same manner as in Example 1, except for using the above modified polypropylene. Punching shear strength of the molded article obtained was measured in the same manner.

The measurement results are shown in Table 2. It is apparent from Table 2 that even where the modified polypropylene is used, improvement in adhesive properties is observed.

Comparative Example 4

Molding was conducted in the same manner as in Example 1, except for using a polypropylene having a flow index (230°C) according to ASTM-D-1238 of 2 without modification. Punching shear strength of the molded article obtained was measured in the same manner.

The measurement results are shown in Table 2. It is apparent from Table 2 that even in the case of the polypropylene, where the polypropylene is not modified, improvement in adhesive properties is not observed.

TABLE 2

Preheating Temperature	Punching shear strength (kg)			
	100°C	150°C	200°C	220°C
Example 2	83.0	218	554	587
Comparative Example 4	79.2	95.3	103	106

The results of Example 1 and Comparative Examples 1, 2 and 3 are

shown in Fig. 1, and the results of Example 2 and Comparative Example 4 are shown in Fig. 2.

Fig. 1 comparatively shows the examples of variation in punching shear strength of modified and unmodified ethylene/1-butene copolymers to each preheating temperature of the metal substrate.

Fig. 2 similarly shows the examples of variation in punching shear strength of modified and unmodified polypropylenes to each preheating temperature of the metal substrate.

In Fig. 1 and Fig. 2, the point shown by triangle shows a value by each modified polymer, the point shown by circle shows a value by the unmodified polymer, and arrows A and B show punching shear strengths corresponding to Vicat softening point (96°C) of the modified ethylene/1-butene copolymer and Vicat softening point (145°C) of the modified polypropylene.

Measurement value of the punching shear strength is a value of the maximum shearing force when pushing the column at a rate of 5 mm/min in the state of fixing a resin portion applied to the column.

4. Brief Description of the Drawings

Fig. 1 comparatively shows the examples of variation in punching shear strength of modified and unmodified ethylene/1-butene copolymers to each preheating temperature of the metal substrate.

Fig. 2 similarly shows the examples of variation in punching shear strength of modified and unmodified polypropylenes to each preheating temperature of the metal substrate.



(4000円)



特許願 (4) 後記号なし

昭和50年10月17日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称
ポリオレフィン^{モノタキザヒフ}を金属基材^{メタル}に被覆する方法
2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 1
3. 発明者
山口県岩国市室ノ木町1-2
松本 尚 (外1名)
4. 特許出願人
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(588) 三井石油化学工業株式会社
代表者 鳥居保治
5. 代理人
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
三井石油化学工業株式会社内
(7049) 山口 和
電話 東京580-2019



50 124350

①9 日本国特許庁 公開特許公報

- ①特開昭 52-49266
③公開日 昭52.(1977) 4.20
②特願昭 50-124350
②出願日 昭50.(1975) 10.17
審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

6704 37
7139 37

⑤1日本分類

258C1
259A3

⑤1 Int. Cl?

B29F 11/10
B32B 27/12

識別
記号

明 細 書

1. 発明の名称
ポリオレフィンを金属基材に被覆する方法
2. 特許請求の範囲
① ポリオレフィンの一部もしくは全部が不飽和カルボン酸またはその誘導体から選ばれた少なくとも一種類の単量体でグラフトされた変性ポリオレフィンを融解し、該変性ポリオレフィンのピカット軟化点 (ASTM-D1525-65T) 以上で予熱された金属基材の挿入された金型内に、該融解された変性ポリオレフィンを射出し、該金属基材に被覆することを特徴とするポリオレフィンを金属基材に被覆させる方法。
② 3. 発明の詳細な説明
本発明は金属基材とポリオレフィンの接着された樹脂被覆成形品の製造方法に関するものであり、詳しくは予熱された金属基材に射出成形

によりポリオレフィンを被覆させて樹脂被覆成形品を製造する方法に関するものである。

金属基材と樹脂を一体的に成形する方法 (インサート成形法) は行われているが、この場合金属基材と成形樹脂は一般に接着しておらずインサート材のまわりの樹脂の冷却時の収縮または歪みにより常に締め込み圧が加わることにより、インサート材と成形樹脂とが一体的に保持されている。しかしこのような締め込み圧力によりインサート材を保持する方法ではインサート材のまわりの樹脂に応力が働き成形樹脂にヒビ割れなどが入りやすく、金属基材と成形樹脂との接合が弛み差には外力により脱離する場合がある。金属基材と予め成形された成形樹脂とを接着剤を用いて接着する方法もある。しかし金属と成形樹脂との接合部分が複雑に入り組んでいる場合には接着剤の使用は非常に作業性が悪く、金属基材と予め成形させた成形樹脂との接合が不可能な場合が多く、金属基材の防錆、装飾、機能付与等の目的で接合された成形樹脂

脂の効果は充分に果たされていない。

- また流動浸漬法、静電塗装法等の金属基材の表面被覆法は行われているが、肉厚な被覆は行われていない。また押出しコーティング法による金属基材の表面被覆は肉厚な処理も可能であるが表面が入り組んだ金属基材には用いることができない。

- よつて被覆、装飾、または機能層の付与を目的とした肉厚の成形部分と金属基材との間の接着性を高めた成形法を検討した結果、本発明に到達したものである。

- 本発明はポリオレフィンの一部もしくは全部が不飽和カルボン酸またはその誘導体から選ばれた少なくとも一種の単量体でグラフトされた変性ポリオレフィンを酸解し、該変性ポリオレフィンのピカット軟化点 (ASTM-D1525-65T) 以上に予熱された金属基材の挿入された金型内に、該酸解された変性ポリオレフィンを射出し、該金属基材に被覆することを特徴とするポリオレフィンを金属基材に被覆させる方法

- ノマー (以下グラフトモノマーと呼ぶ) としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和カルボン酸があり、また不飽和カルボン酸の誘導体としては酸無水物、エステル、アミド、イミド、金属塩等をいい、例えば無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステル、フマル酸ジメチルエステル、イタコン酸モノメチルエステル、イタコン酸ジエチルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、マレイン酸モノアミド、マレイン酸ジアミド、マレイン酸-N-モノエチルアミド、マレイン酸-N,N-ジエチルアミド、マレイン酸-N-モノブチルアミド、マレイン酸-N,N-ジブチルアミド、フマル酸-N,N-

に関するものである。

本発明で用いられる変性ポリオレフィンの原料となるポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等のオレフィン系単量体の単独重合体または共重合体で例えば高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、エチレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体およびこれらの混合物等があるが、ASTM-D-1238による流れ指数は0.1ないし50のものが好ましい。

本発明で用いられる変性ポリオレフィンは、ポリオレフィンの一部もしくは全部を不飽和カルボン酸またはその誘導体から選ばれた少なくとも一種の単量体でグラフトすることにより調製される。本発明でのグラフト変性に有用なモノ

ジエチルアミド、フマル酸-N-モノブチルアミド、フマル酸-N,N-ジブチルアミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、アクリル酸カルシウム、メタクリル酸カリウム等を挙げることができる。これらのグラフトモノマーの中では無水マレイン酸を使用するのが最も好ましい。

グラフトモノマーを該ポリオレフィンにグラフトするには公知の種々の方法を採用することができる。例えばポリエチレンおよびグラフトモノマーを溶媒の存在下または不存在下でラジカル開始剤を添加してまた無添加せずに高温で加熱することにより行われる。反応に際してスチレンのような他のビニルモノマーを共存させてもよい。

ポリオレフィンへのグラフトモノマーのグラフトされる量 (以下グラフト率と呼ぶ) は組成物全体のグラフト率が0.001ないし5重量%の範囲にあるよう調節するのが望ましい。工業的

- 製造上からは予めグラフト率 0.01 ないし 50 重量%の変性ポリオレフィンにこの変性ポリオレフィンを混合することが組成物中のグラフトモノマーの濃度を適当に調整できるため好ましい方法であるが最初からポリオレフィンに所定量のグラフトモノマーを配合してグラフトしてもさしつかえない。

- 本発明に用いられる金属の素材としては、鉄、銅、鉛、亜鉛、黄銅、クロム、アルミニウム、ニッケル等であり線、針金、板、網、各種機械部品等が挙げられる。これらの金属基材は前処理として慣用の脱脂処理を行うことが望ましい。脱脂方法としては水酸化ナトリウム等の水溶液中に浸漬して煮沸後水洗するアルカリ脱脂法、界面活性剤の水溶液に浸漬加温後水洗する乳化剤脱脂法、アルカリ溶液中での電解脱脂、またはトリクロルエチレン等の有機溶剤で洗う溶剤脱脂法等のうち少なくとも一種の脱脂法を用いるのが望ましい。

えることができる。

- 本発明の方法によつて得られた成形物は接着剤を用いず、金属基材と成形樹脂とを高温の金型内で一体的に接着させたものであり接着は強固で防錆効果の著しく向上したものである。つまり従来の成形法によつて得られた成形物では金属基材と成形樹脂とは接着しておらず、その接合部分に空気、雨水、排水等が侵入して金属基材の腐蝕が進行する恐れがあつたが、本発明の方法による成形物では金属基材と成形樹脂が接着されているため上記問題は解消された。これにより電柱、マンホールおよび液体貯蔵槽などの足場金具、船舶の足場金具等の防錆効果の著しく要求される金属類の被覆に、本発明の提供する成形法を用いることができる。

次に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが本発明はその要旨を越えない限り、これらの実施例に制約されるものではない。

脱脂処理された金属基材は予熱が必要である。予熱温度は用いる変性ポリオレフィンのピカット軟化点 (ASTM-D1525-T65) 以上であることが必要である。それ以下の温度では実用上十分な接着強度を有する成形品は得られない。また 240°C 以上ではもはや接着力の向上が認められず却つて成形のサイクルが長く、作業性が悪くなつて不利である。

金属基材の挿入された金型内への融解樹脂の射出後の冷却は通常水冷で行われるが、徐冷急冷いずれの冷却方法を用いても本発明に係わる接着性は得られる。

本発明に係わる成形法においては、金型温度を望温にし、温度上昇を避けるのが成形サイクルを上げるために望ましく、多少の温度上昇があつても金型からの成形物の取り出しは良い作業性で行うことができる。また樹脂温度は使用する樹脂の融点以上にするのが望ましいが、挿入される金属基材の材質、形状、大きさまた使用する変性ポリオレフィンの種類により適宜変

実施例 1

ASTM-D-1238 による流れ指数 (190°C) が 4 であるエチレンと 1-ブテンの共重合体の 95 重量部および該共重合体に無水マレイン酸を 1 重量%をグラフトさせた変性共重合体 5 重量部からなる変性ポリオレフィンを調製する。該変性ポリオレフィンのピカット軟化点 (ASTM-D1525-65T) は 96°C である。直径 16 mm 長さ 100 mm の鉄製の円柱を n-ヘキサンで 2 時間溶剤脱脂した後、オープン中で 100°C、150°C、200°C および 220°C の各温度に予熱する。20°C の金型内に該予熱された鉄製円柱を 50 mm 挿入し、調製した変性ポリオレフィンを樹脂温度 200°C、一次圧 1000 kg/cm²、二次圧 800 kg/cm² で金型内に射出し、鉄製円柱を被覆した後、水冷し金型より取り出す。上記方法により得られた鉄製円柱の円周部分に厚さ 4 mm、長さ 50 mm にわたつて成形樹脂を被覆させた成形物について、その接着強度をみるため、押し抜き剪断強度を測定した。

比較例 1

- 実施例 1 と同様の成形条件で、変形されていない ASTM-D-1238 による流れ指数 (190°C) が 4 であるエチレンと 1-ブテンの共重合体を用いる以外は、実施例 1 と同様の成形を行い、得られた成形物について同様の測定を行った。
- 測定結果を第 1 表に示す。ポリオレフィンを変性させないで被覆した場合は、金属基材を予熱させても接着性の向上がみられないことが第 1 表により明らかである。

比較例 2

- 比較例 1 と同様の変性されていない共重合体を用い、かつ鉄製円柱は予熱せず室温のままで成形に供する以外に実施例 1 と同様の成形を行い、得られた成形物について押し抜き剪断強度を測定した。
- 測定結果を第 1 表に示す。変性されていないポリオレフィンを用い、かつ金属基材を予熱しない場合は、接着性の向上が全く見られないの

が第 1 表より明らかである。

比較例 3

鉄製円柱を予熱せずに室温のままで成形に供する以外は、実施例 1 と同様の変性ポリオレフィンを用い、実施例 1 と同様の成形を行い、得られた成形物について押し抜き剪断強度を測定した。

測定結果を第 1 表に示す。変性されたポリオレフィンを用いても、金属基材を予熱しなければ、接着性の向上がみられないのが第 1 表より明らかである。

第 1 表

押し抜き剪断強度〔Kg〕					
予熱温度	室温	100℃	150℃	200℃	220℃
実施例 1	—	264	421	520	530
比較例 1	—	60.6	60.5	60.5	88
" 2	26.1	—	—	—	—
" 3	29.9	—	—	—	—

実施例 2

- ASTM-D-1238 による流れ指数 (230°C) が 2 であるポリプロピレン 95 重量部および該ポリプロピレンに無水マレイン酸を 1 重量部グラフトさせた変性ポリプロピレン 5 重量部からなる変性ポリオレフィンを調製する。

- 該ポリプロピレンのピカット軟化点 (ASTM-D-1525-T65) は 145°C である。該変性ポリプロピレンを用いる以外は実施例 1 と同様の成形を行い、得られた成形物の押し抜き剪断強度を同様に測定した。

測定結果を第 2 表に示す。変性されたポリプロピレンを用いても接着性の向上がみられることが第 2 表より明らかである。

比較例 4

- ASTM-D-1238 による流れ指数 (230°C) が 2 であるポリプロピレンを変性せずに用いる以外は、実施例 1 と同様の成形をおこない、得られた成形物についてその押し抜き剪断強度を測定した。

- 測定結果を第 2 表に示す。ポリプロピレンの

場合でも変性されていない場合は接着性の向上がみられないのが第 2 表より明らかである。

第 2 表

押し抜き剪断強度 [Kg]				
予熱温度	100℃	150℃	200℃	220℃
実施例 2	83.0	218	554	587
比較例 4	79.2	95.3	103	106

実施例 1、比較例 1、2 ないし 3 の結果を第 1 図に、実施例 2 および比較例 4 の結果を第 2 図に図示する。

第 1 図は金属基材の各予熱温度に対する変性および未変性のエチレン-1-ブテン共重合体の押し抜き剪断強度の変化の例を比較・図示したものである。

第2図は、同様にして金属基材の各予熱温度に対する変性および未変性のポリプロピレンの押し抜き剪断強度の変化の例を図示したものである。

- 第1図および第2図において、三角で示した点が変性された各重合体による値を示し、円で示した点が未変性の当該重合体による値を示しており、矢印AおよびBは変性された当該エチレン-1-ブテン共重合体のビカット軟化点(96℃)および変性されたポリプロピレンのビカット軟化点(145℃)に対応する押し抜き剪断強度を示している。

- 押し抜き剪断強度の測定値は上記円柱に被覆した樹脂部分を固定させた状態で該円柱を5mm/minの速度で押した時の最大のずり剪断力の値である。

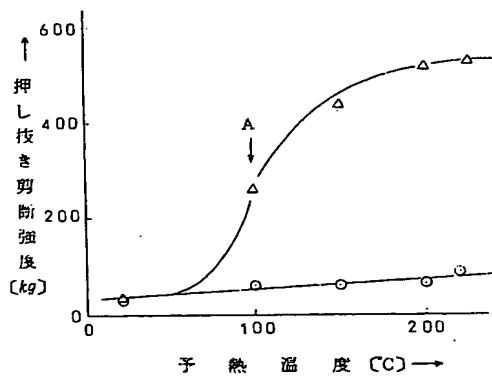
4. 図面の簡単な説明

第1図は金属基材の各予熱温度に対する変性および未変性のエチレン-1-ブテン共重合体の押し抜き剪断強度の変化の例を比較図示したもので

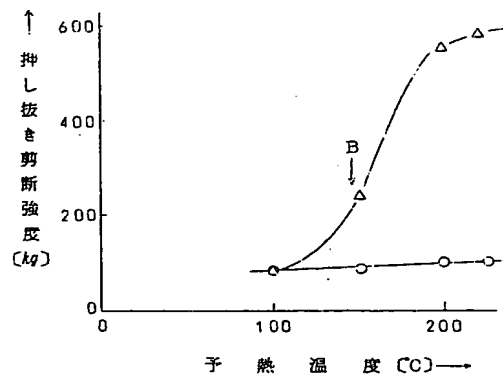
ある。

第2図は同様にして金属基材の各予熱温度に対する変性および未変性のポリプロピレンの押し抜き剪断強度の変化の例を比較図示したものである。

第 1 図



第 2 図



特開 昭52-49266 (6)

6. 添付書類目録

- | | |
|-------------|-----|
| (1) 明 細 書 | 1 通 |
| (2) 図 面 | 1 通 |
| (3) 委 任 状 | 1 通 |
| (4) 願 書 副 本 | 1 通 |

7. 前記以外の発明者

広島県大竹市新町 1 - 12
幸 久 良